



04CO
04-09-01, 0280
#3

PATENT
2185-0519P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: WATANABE, Tsuyoshi Conf.:
Appl. No.: 09/800,930 Group: UNASSIGNED
Filed: March 8, 2001 Examiner: UNASSIGNED
For: OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND
PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

March 30, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-066904	March 10, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
John W. Bailey, #32,881

JWB:bmp
2185-0519P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment



日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Birch, Stewart, Kolersch & Birch, LLP
703/205-8000
Appl. No.: 09/800,930
Filed: 8 March 2001
Inventor: Watanabe, T.
Docket No.: 2185-0519P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月10日

出願番号
Application Number:

特願2000-066904

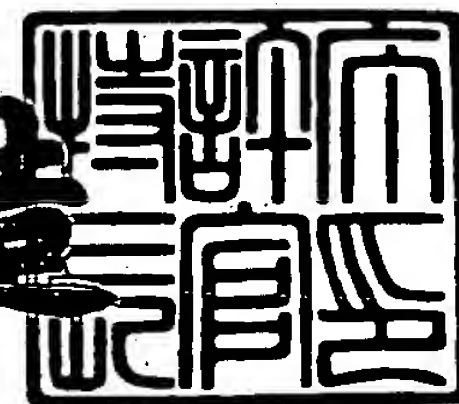
出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3017292

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151322

【提出日】 平成12年 3月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/64
C08F 10/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 渡辺 毅

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A) および (C) を接触させて得られる、あるいは下記 (A)、(B) および (C) を接触させて得られるオレフィン重合用触媒。

(A) : 1 分子中に同じ個数のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基および第 4 族遷移金属原子を持つ遷移金属化合物

(B) : 下記 (B 1) ~ (B 3) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(B 1) 一般式 $E^1_a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B 2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B 3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 および E^3 はそれぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 および全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(C) (C 1) アルミニウムオキシ化合物、および (C 2) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ (但し、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。) で表されるホウ素化合物を反応させて得られる変性アルミニウムオキシ化合物

【請求項 2】

(C 1) が、下記 (C 1 a) および/または (C 1 b) である請求項 1 記載のオレフィン重合用触媒。

(C 1 a) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(C 1 b) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3_2$ で示される構造を

有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^2 および E^3 はそれぞれ炭化水素基であり、全ての E^2 および全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。)

【請求項3】

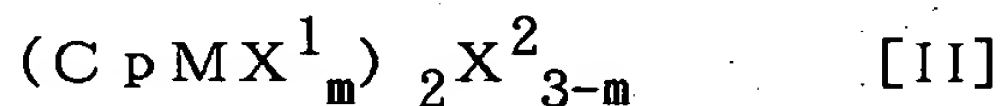
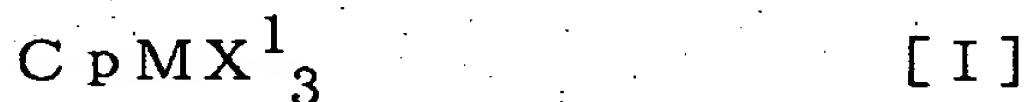
$Q^1 \sim Q^3$ が、それぞれハロゲン化炭化水素基である請求項1または2記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】

(C)が、(C1)および(C2)を50～150℃で反応させて得られる変性アルミニウムオキシ化合物である請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項5】

(A)が、下記一般式[I]または[II]で示される遷移金属化合物である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。



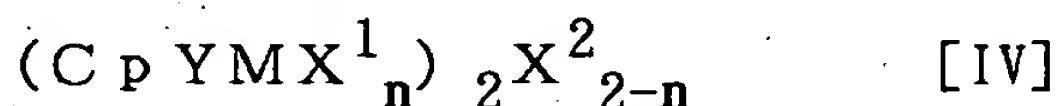
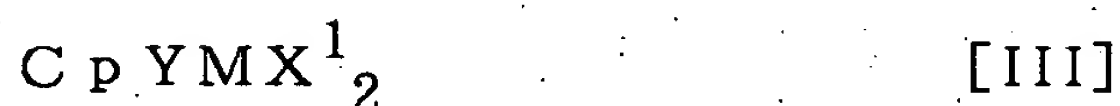
(上記一般式[I]または[II]においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、 C_p はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリアル基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルセレノ基、アラルキルセレノ基、またはアリアルセレノ基を示す。 X^2 は元素の周期律表の第16族の原子を示す。 m は1または2である。1分子中に複数存在する場合の全ての C_p 、M、 X^1 、 X^2 はそれぞれ同じであっても異なっても良い。また、 C_p と X^1 とは直接または架橋基を介して結合していても良い。)

【請求項6】

(A)が、 C_p と X^1 とが架橋基を介して結合している一般式[I]または[I]で示される遷移金属化合物である請求項5記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項7】

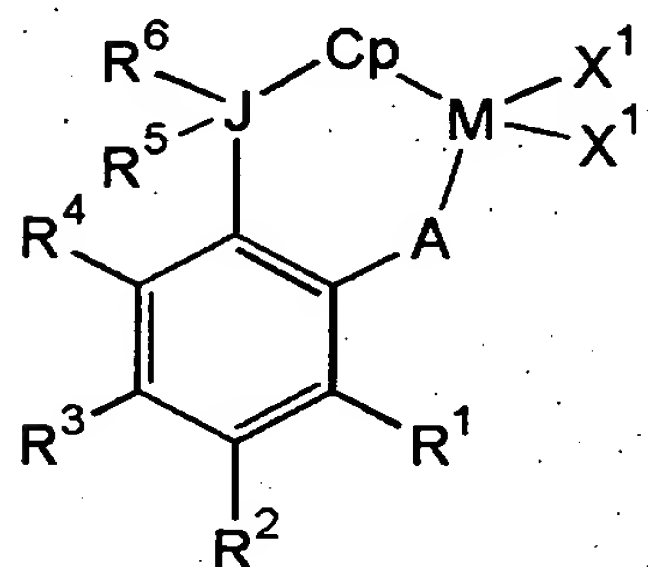
(A) が、下記一般式 [III] または [IV] で示される遷移金属化合物である
請求項 1～4 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。



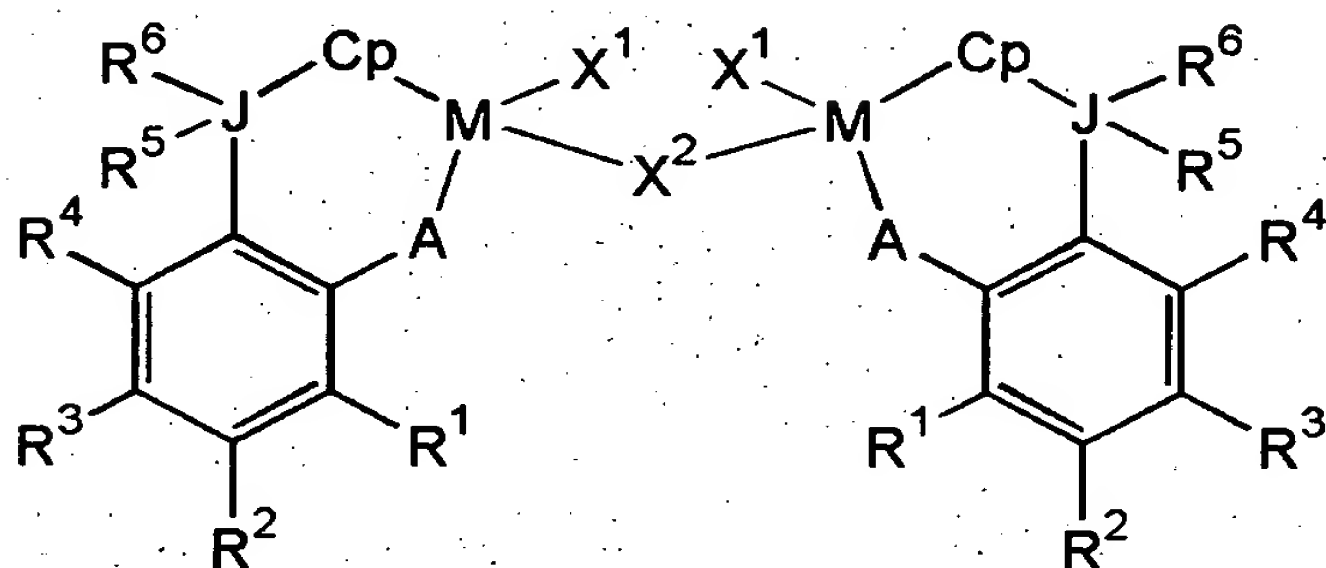
(上記一般式 [III] または [IV] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示し、X¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルセレノ基、アラルキルセレノ基、またはアリールセレノ基を示す。X²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。Yは元素の周期律表の第15族または第16族の原子を介してMにσ-結合している基を示し、CpとYとは直接または架橋基を介して結合している。nは0または1である。1分子中に複数存在する場合の全てのCp、Y、M、X¹、X²はそれぞれ同じであっても異なっても良い。)

【請求項8】

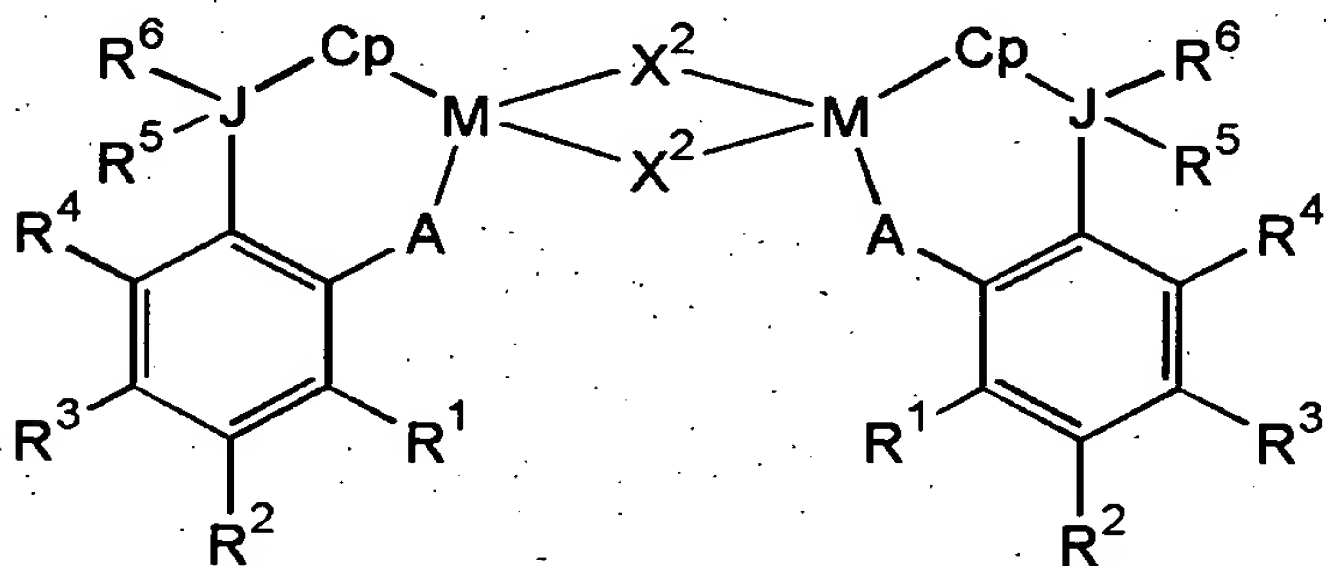
(A) が、下記一般式 [V]、[VI] または [VII] で示される遷移金属化合物である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。



[V]



[VI]



[VII]

(下記一般式 [V]、[VI] または [VII] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Aは元素の周期律表の第16族の原子を示し、Jは元素の周期律表の第14族の原子を示す。Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。X¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリアル基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルセレノ基、アラルキルセレノ基、またはアリアルセレノ基を示す。X²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は任意に

結合して環を形成しても良い。1分子中に複数存在する場合の全てのM、A、J、Cp、X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ同じであっても異なっているとしても良い。)

【請求項 9】

(B) が、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサン、またはブチルアルミノキサンである請求項 1～8 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィン類を単独重合または共重合させるオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 11】

オレフィン重合体が、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である請求項 10 記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 12】

重合温度が 150～300℃である請求項 10 または 11 記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は変性アルミニウムオキシ化合物を用いて調整されるオレフィン重合用触媒、および該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

既に、メタロセン錯体を用いるオレフィン重合体の製造法については多くの報告がなされている。例えば、特開昭 58-19306 号公報において、メタロセン錯体とアルミニウムオキシ化合物を用いたオレフィン重合体の製造方法に関して報告されている。このビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびメチルアルミノキサンを使用してオレフィン重合体を製造する方法では、得られるオレフィン重合体の分子量は低いものであった。

【0003】

これらの問題を解決するために、これまでアルミニウムオキシ化合物の変性による報告が多数なされているが、オレフィン重合体の分子量を向上させる方法についてはあまり報告がない。

例えば特開平2-172991号公報には、アルミノキサンと水を反応させて得られるベンゼン不溶性のアルミニウムオキシ化合物について報告されている。また、特開平7-70145号公報には、アルミノキサンとカテコールボラン等の環状アルコキシホウ素化合物とを反応させたアルミニウムオキシ化合物について報告されている。しかし、これらの方法によってもオレフィン重合体の分子量向上については、解決するには至っていない。

【0004】

特開平6-329714号公報にペンタフルオロフェノキシ基等の電子吸引性基を有するアルミニウムオキシ化合物とジルコノセンとを用いてオレフィン重合を行う方法が報告されているが、得られるオレフィン重合体の分子量は必ずしも十分とは言えず、工業上有用なオレフィン重合体を製造するには、さらなる分子量の向上が必要であった。

【0005】

Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical 132(1998)231-239.において、Chong Hoon Leeらが、メチルアルミノキサンとトリスペンタフルオロフェニルボランを反応させた化合物とビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドとを用いたオレフィン重合について報告しているが、オレフィン重合体の分子量については記載がなかった。

【0006】

オレフィン重合体の分子量を向上する方法として、特開昭64-45406号公報において、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチルアルミノキサンおよびテトラエトキシシランを用いるオレフィンの重合法が報告されているが、工業的観点からそのオレフィン重合体の分子量は不十分なものであった。特に、高温でエチレンとヘキセン-1との共重合を行った場合の分子量は、非常に低いものであった。

【0007】

特開平9-87313号公報において、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、トリイソブチルアルミニウム、およびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いたエチレンとヘキセン-1との共重合体の製造法等が報告されており、高分子量のエチレンとヘキセン-1との共重合体が高活性で得られているが、さらなる分子量の向上が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、高分子量のオレフィン重合体を与えるオレフィン重合用触媒、および高分子量のオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者はアルミニウムオキシ化合物の変性に関し永年鋭意研究を続け、アルミニウムオキシ化合物と特定のホウ素化合物とを予め反応させて得られる変性アルミニウムオキシ化合物等を用いて調整される特定のオレフィン重合用触媒および該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、下記（A）および（C）を接触させて得られる、あるいは下記（A）、（B）および（C）を接触させて得られるオレフィン重合用触媒、ならびに該オレフィン重合用触媒を用いて、オレフィン類を単独重合または共重合させるオレフィン重合体の製造方法にかかるものである。

（A）：1分子中に同じ個数のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基および第4族遷移金属原子を持つ遷移金属化合物

（B）：下記（B1）～（B3）から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

（B1）一般式 $E^1_a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

（B2）一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のア

ルミノキサン

(B3) 一般式 $E^3 \{ -A^1 (E^3) -O- \}_c A^1 E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 および E^3 はそれぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 および全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(C) (C1) アルミニウムオキシ化合物、および (C2) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ (但し、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。) で表されるホウ素化合物を反応させて得られる変性アルミニウムオキシ化合物

以下、本発明につき、さらに詳しく説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いる遷移金属化合物は 1 分子中に同じ個数のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基および第 4 族遷移金属原子を持つ遷移金属化合物であり、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を 1 つおよび第 4 族遷移金属原子を 1 つ持つ第 4 族遷移金属化合物や、その μ -オキシタイプの二量体などが例示される。

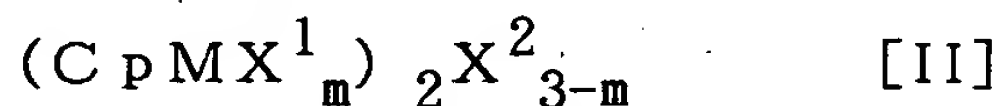
【0011】

ここでいう第 4 族遷移金属原子は、元素の周期律表 (IUPAC 無機化学命名法改訂版 1989) の第 4 族遷移金属原子であり、例えば、チタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。好ましくは、チタニウム原子またはジルコニウム原子である。

またここでいうシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基は、後述する置換基 C_p として示される基と同じである。

【0012】

本発明で用いる遷移金属化合物として好ましくは、下記一般式 [I] または [II] で示される遷移金属化合物である。



(上記一般式 [I] または [II] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルセレノ基、アラルキルセレノ基、またはアリールセレノ基を示す。 X^2 は元素の周期律表の第16族の原子を示す。mは1または2である。1分子中に複数存在する場合の全てのCp、M、 X^1 、 X^2 はそれぞれ同じであっても異なっても良い。また、Cpと X^1 とは直接または架橋基を介して結合していても良い。)

【0013】

上記一般式 [I] または [II] において、Mで示される遷移金属原子とは、元素の周期律表 (IUPAC無機化学命名法改訂版1989) の第4族の遷移金属原子を示し、例えばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。好ましくは、チタニウム原子またはジルコニウム原子である。

【0014】

置換基Cpとして示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、例えば η^5 - (置換) シクロペンタジエニル基、 η^5 - (置換) インデニル基、 η^5 - (置換) フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、例えば η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -フェニルシクロペンタジエニル基、 η^5 -

ートリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -n-プロピルインデニル基、 η^5 -イソプロピルインデニル基、 η^5 -n-ブチルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルインデニル基、 η^5 -フェニルインデニル基、 η^5 -メチルフェニルインデニル基、 η^5 -ナフチルインデニル基、 η^5 -トリメチルシリルインデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -フェニルフルオレニル基、 η^5 -ジフェニルフルオレニル基、 η^5 -トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -ビストリメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくは η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基、または η^5 -フルオレニル基である。

【0015】

置換基 X^1 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0016】

置換基 X^1 におけるアルキル基としては、炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソブチル基、またはアミル基である。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原

子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パーブロモプロピル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリアルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0017】

置換基 X^1 におけるアラルキル基としては、炭素原子数 7～20 のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(3,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0018】

置換基 X^1 におけるアリール基としては、炭素原子数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0019】

置換基 X^1 における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かか

る炭素原子数 1～20 の置換シリル基としては、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数 1～20 の 1 置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数 2～20 の 2 置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリー n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリー n-ブチルシリル基、トリー sec-ブチルシリル基、トリー tert-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリー n-ペンチルシリル基、トリー n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数 3～20 の 3 置換シリル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、またはトリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0020】

置換基 X^1 におけるアルコキシ基としては、炭素原子数 1～20 のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキソキシ基、n-オクトキシ基、n-ドデソキシ基、n-ペンタデソキシ基、n-イコソキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、またはtert-ブトキシ基である。

これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0021】

置換基 X^1 におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数 7～20 のアラ

ルキルオキシ基が好ましく、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、より好ましくはベンジルオキシ基である。

これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリアルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0022】

置換基 X^1 におけるアリアルオキシ基としては、炭素原子数6~20のアリアルオキシ基が好ましく、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル

-4-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェノキシ基、
 2-tert-ブチル-6-メチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェ
 ノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェ
 ノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェ
 ノキシ基、2-tert-ブチル-3, 4-ジメチルフェノキシ基、2-ter
 t-ブチル-3, 5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 6-
 ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ
 基、2-tert-ブチル-4, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-ter
 t-ブチル-4-メチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基
 、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 4
 , 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、
 2-tert-ブチル-3, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-ter
 t-ブチル-3, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチ
 ルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 5, 6-トリメチルフェノキシ基
 、2, 6-ジ-tert-ブチル-3, 5-ジメチルフェノキシ基、ペンタメチ
 ルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロ
 ピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、t
 ert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノ
 キシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフト
 キシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

これらのアリアルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ
 ウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェ
 ノキシ基などのアリアルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキ
 シ基などで一部が置換されていてもよい。

【0023】

置換基 X^1 における2置換アミノ基とは2つの炭化水素基またはシリル基で置
 換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチ
 ル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t
 ert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘ

キシル基などの炭素原子数 1～10 のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数 6～10 のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数 7～10 のアラルキル基などが挙げられ、シリル基としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。かかる 2 置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、tert-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、ジ-n-オクチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-tert-ブチルジメチルシリルアミノ基などが挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基である。

これらの 2 置換アミノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0024】

置換基 X^1 におけるアルキルチオ基としては、炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基が好ましく、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基、n-オクチルチオ基、n-ドデシルチオ基、n-ペンタデシルチオ基、n-エイコシルチオ基などが挙げられ、より好ましくはメチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、または tert-ブチルチオ基である。

これらのアルキルチオ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0025】

置換基 X^1 におけるアラルキルチオ基としては、炭素原子数 7～20 のアラルキルチオ基が好ましく、例えばベンジルチオ基、(2-メチルフェニル)メチルチオ基、(3-メチルフェニル)メチルチオ基、(4-メチルフェニル)メチルチオ基、(2,3-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,4-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,5-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,6-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(3,4-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(3,5-ジメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチルチオ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチルチオ基、(ペンタメチルフェニル)メチルチオ基、(エチルフェニル)メチルチオ基、(n-プロピルフェニル)メチルチオ基、(イソプロピルフェニル)メチルチオ基、(n-ブチルフェニル)メチルチオ基、(sec-ブチルフェニル)メチルチオ基、(tert-ブチルフェニル)メチルチオ基、(n-ヘキシルフェニル)メチルチオ基、(n-オクチルフェニル)メチルチオ基、(n-デシルフェニル)メチルチオ基、ナフチルメチルチオ基、アントラセニルメチルチオ基などが挙げられ、より好ましくはベンジルチオ基である。

これらのアラルキルチオ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0026】

置換基 X^1 におけるアリールチオ基としては、炭素原子数 6～20 のアリールチオ基が好ましく、例えばフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2,3-ジメチルフェニルチオ基、2,4-ジメチルフェニルチオ基、2,5-ジメチルフェニルチオ基、2

、6-ジメチルフェニルチオ基、3,4-ジメチルフェニルチオ基、3,5-ジメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-6-メチルフェニルチオ基、2,3,4-トリメチルフェニルチオ基、2,3,5-トリメチルフェニルチオ基、2,3,6-トリメチルフェニルチオ基、2,4,5-トリメチルフェニルチオ基、2,4,6-トリメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,4-ジメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,5-ジメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,6-ジメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-4,5-ジメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニルチオ基、3,4,5-トリメチルフェニルチオ基、2,3,4,5-テトラメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,4,5-トリメチルフェニルチオ基、2,3,4,6-テトラメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,4,6-トリメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3,4-ジメチルフェニルチオ基、2,3,5,6-テトラメチルフェニルチオ基、2-tert-ブチル-3,5,6-トリメチルフェニルチオ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3,5-ジメチルフェニルチオ基、ペンタメチルフェニルチオ基、エチルフェニルチオ基、n-プロピルフェニルチオ基、イソプロピルフェニルチオ基、n-ブチルフェニルチオ基、sec-ブチルフェニルチオ基、tert-ブチルフェニルチオ基、n-ヘキシルフェニルチオ基、n-オクチルフェニルチオ基、n-デシルフェニルチオ基、n-テトラデシルフェニルチオ基、ナフチルチオ基、アントラセニルチオ基などが挙げられる。

これらのアリアルチオ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリアルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0027】

置換基X¹におけるアルキルセレノ基としては、炭素原子数1~20のアルキ

ルセレノ基が好ましく、例えばメチルセレノ基、エチルセレノ基、*n*-プロピルセレノ基、イソプロピルセレノ基、*n*-ブチルセレノ基、*sec*-ブチルセレノ基、*tert*-ブチルセレノ基、*n*-ペンチルセレノ基、ネオペンチルセレノ基、*n*-ヘキシルセレノ基、*n*-オクチルセレノ基、*n*-ドデシルセレノ基、*n*-ペンタデシルセレノ基、*n*-エイコシルセレノ基などが挙げられ、より好ましくはメチルセレノ基、エチルセレノ基、イソプロピルセレノ基、または*tert*-ブチルセレノ基である。

これらのアルキルセレノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0028】

置換基 X^1 におけるアラルキルセレノ基としては、炭素原子数7~20のアラルキルセレノ基が好ましく、例えばベンジルセレノ基、(2-メチルフェニル)メチルセレノ基、(3-メチルフェニル)メチルセレノ基、(4-メチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3-ジメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,4-ジメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,5-ジメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,6-ジメチルフェニル)メチルセレノ基、(3,4-ジメチルフェニル)メチルセレノ基、(3,5-ジメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチルセレノ基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチルセレノ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチルセレノ基、(ペンタメチルフェニル)メチルセレノ基、(エチルフェニル)メチルセレノ基、(*n*-プロピルフェニル)メチルセレノ基、(イソプロピルフェニル)メチルセレノ基、(*n*-ブチルフェニル)メチルセレノ基、(*sec*-ブチルフェニル)メチルセレノ基、(*tert*-ブチルフェ

ニル)メチルセレノ基、(n-ヘキシルフェニル)メチルセレノ基、(n-オクチルフェニル)メチルセレノ基、(n-デシルフェニル)メチルセレノ基、ナフチルメチルセレノ基、アントラセニルメチルセレノ基などが挙げられ、より好ましくはベンジルセレノ基である。

これらのアラルキルセレノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリアルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0029】

置換基X¹におけるアリアルセレノ基としては、炭素原子数6~20のアリアルセレノ基が好ましく、例えばフェニルセレノ基、2-メチルフェニルセレノ基、3-メチルフェニルセレノ基、4-メチルフェニルセレノ基、2,3-ジメチルフェニルセレノ基、2,4-ジメチルフェニルセレノ基、2,5-ジメチルフェニルセレノ基、2,6-ジメチルフェニルセレノ基、3,4-ジメチルフェニルセレノ基、3,5-ジメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-6-メチルフェニルセレノ基、2,3,4-トリメチルフェニルセレノ基、2,3,5-トリメチルフェニルセレノ基、2,3,6-トリメチルフェニルセレノ基、2,4,5-トリメチルフェニルセレノ基、2,4,6-トリメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3,4-ジメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3,5-ジメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3,6-ジメチルフェニルセレノ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-4,5-ジメチルフェニルセレノ基、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニルセレノ基、3,4,5-トリメチルフェニルセレノ基、2,3,4,5-テトラメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3,4,5-トリメチルフェニルセレノ基、2,3,4,6-テトラメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3,4,6-トリメチルフェニルセレノ基、2,6-ジ-tert-ブチル-3,4-

ジメチルフェニルセレノ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニルセレノ基、2-tert-ブチル-3, 5, 6-トリメチルフェニルセレノ基、2, 6-ジ-tert-ブチル-3, 5-ジメチルフェニルセレノ基、ペンタメチルフェニルセレノ基、エチルフェニルセレノ基、n-プロピルフェニルセレノ基、イソプロピルフェニルセレノ基、n-ブチルフェニルセレノ基、sec-ブチルフェニルセレノ基、tert-ブチルフェニルセレノ基、n-ヘキシルフェニルセレノ基、n-オクチルフェニルセレノ基、n-デシルフェニルセレノ基、n-テトラデシルフェニルセレノ基、ナフチルセレノ基、アントラセニルセレノ基などが挙げられる。

これらのアリアルセレノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリアルオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0030】

好ましくは X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基または2置換アミノ基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリアルオキシ基である。

【0031】

上記一般式 [I] または [II] における X^2 は、元素の周期律表の第16族の原子を示し、具体例としては、酸素原子、硫黄原子、セレン原子が挙げられ、好ましくは酸素原子または硫黄原子であり、さらに好ましくは酸素原子である。

【0032】

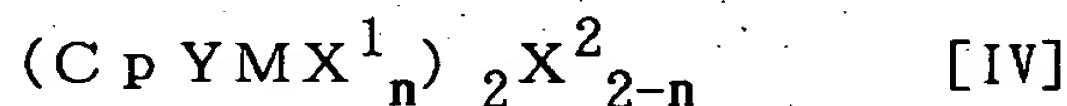
上記一般式 [I] または [II] において、 C_p と X^1 とは直接または架橋基を介して結合していても良い。架橋基としては、元素の周期律表 (IUPAC無機化学命名法改訂版1989) の第14族の原子を含む2価の架橋基などが挙げられ、好ましくは、炭素原子またはケイ素原子を含む2価の架橋基である。より好ましくは、 C_p や X^1 と結合する原子が炭素原子および/またはケイ素原子である2価の架橋基であり、さらに好ましくは、 C_p や X^1 と結合する原子が炭素原子および/またはケイ素原子であり、 C_p や X^1 と結合する原子間の最小原子数

が3以下の2価の架橋基（これにはCpやX¹と結合する原子が単一の場合を含む。）である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、テトラメチルエチレン基、シリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基またはジフェニルシリレン基である。

上記一般式 [I] または [II] で示される遷移金属化合物として好ましくは、CpとX¹とが架橋基を介して結合している遷移金属化合物である。

【0033】

本発明で用いる遷移金属化合物としてより好ましくは、下記一般式 [III] または [IV] で示される遷移金属化合物である。



（上記一般式 [III] または [IV] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示し、X¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルセレン基、アラルキルセレン基、またはアリールセレン基を示す。X²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。Yは元素の周期律表の第15族または第16族の原子を介してMにσ-結合している基を示し、CpとYとは直接または架橋基を介して結合している。nは0または1である。1分子中に複数存在する場合の全てのCp、Y、M、X¹、X²はそれぞれ同じであっても異なっても良い。）

【0034】

上記一般式 [III] または [IV] におけるM、Cp、X¹およびX²はそれぞれ、既に述べた上記一般式 [I] または [II] におけると同様である。

【0035】

上記一般式 [III] または [IV] における Y は、元素の周期律表の第 15 族または第 16 族の原子を介して M に σ -結合している基を示し、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子を介して M に σ -結合している基であり、好ましくは酸素原子または窒素原子を介して M に σ -結合している基である。

【0036】

上記一般式 [III] または [IV] においてそれぞれ、C_p と Y とは直接または架橋基を介して結合している。架橋基としては、元素の周期律表 (IUPAC 無機化学命名法改訂版 1989) の第 14 族の原子を含む 2 価の架橋基などが挙げられ、好ましくは、炭素原子またはケイ素原子を含む 2 価の架橋基である。より好ましくは、C_p や Y と結合する原子が炭素原子および／またはケイ素原子である 2 価の架橋基であり、さらに好ましくは、C_p や Y と結合する原子が炭素原子および／またはケイ素原子であり、C_p や Y と結合する原子間の最小原子数が 3 以下の 2 価の架橋基 (これには C_p や Y と結合する原子が単一の場合を含む。) である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基 (イソプロピリデン基)、ジフェニルメチレン基、テトラメチルエチレン基、シリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基 (イソプロピリデン基)、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基またはジフェニルシリレン基である。

【0037】

Y として酸素原子を介して M に σ -結合している基の具体例としては、-O-、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基が挙げられ、X¹ におけるアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基と同様の例が挙げられる。ここで -O- は酸素原子が M と σ -結合するとともに、架橋基を介して C_p と結合している。

【0038】

Y として窒素原子を介して M に σ -結合している基の具体例としては、1 置換

アミノ基、2置換アミノ基が挙げられる。2置換アミノ基としては、 X^1 における2置換アミノ基と同様の例が挙げられる。

置換基Yにおける1置換アミノ基とは1つの炭化水素基またはシリル基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数6~10のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数7~10のアラルキル基などが挙げられ、シリル基としては、トリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。かかる1置換アミノ基としては、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*n*-ヘキシルアミノ基、*n*-オクチルアミノ基、フェニルアミノ基、トリメチルシリルアミノ基、*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などが挙げられ、好ましくはメチルアミノ基、エチルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、トリメチルシリルアミノ基である。

これらの1置換アミノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

Yとしてのかかる1置換アミノ基は、窒素原子がMと σ -結合するとともに、架橋基を介してCpと結合している。

【0039】

かかる遷移金属化合物[III]または[IV]で示される遷移金属化合物の具体例としては、ジメチルシリレン(メチルアミノ)(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(*tert*-ブチルアミノ)(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(フェニルアミノ)(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロヘキシルアミノ)(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドなどや、こ

これらの化合物のシクロペンタジエニルをメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルシクロペンタジエニル、ジ-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデニル、フェニルインデニルまたはフルオレニルに変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチレン、エチレンまたはイソプロピリデンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジメチル、ジメトキシド、ビス（ジメチルアミド）またはビス（ジエチルアミド）に変更した化合物や、

【 0 0 4 0 】

μ -オキソビス {ジメチルシリレン（メチルアミノ）（シクロペンタジエニル）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン（*tert*-ブチルアミノ）（シクロペンタジエニル）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン（フェニルアミノ）（シクロペンタジエニル）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン（シクロヘキシルアミノ）（シクロペンタジエニル）チタニウムクロライド} などや、これらの化合物のシクロペンタジエニルをメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルシクロペンタジエニル、ジ-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデニル、フェニルインデニルまたはフルオレニルに変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチレン、エチレンまたはイソプロピリデンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、クロライドをメチル、メトキシド、ジメチルアミドまたはジエチルアミドに変更した化合物や、

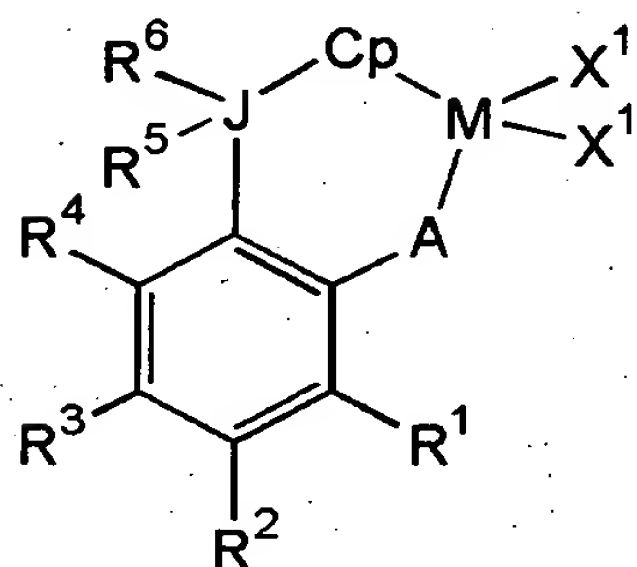
【 0 0 4 1 】

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン（メチルアミノ）（シクロペンタジエニル）チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン（*tert*-ブチル

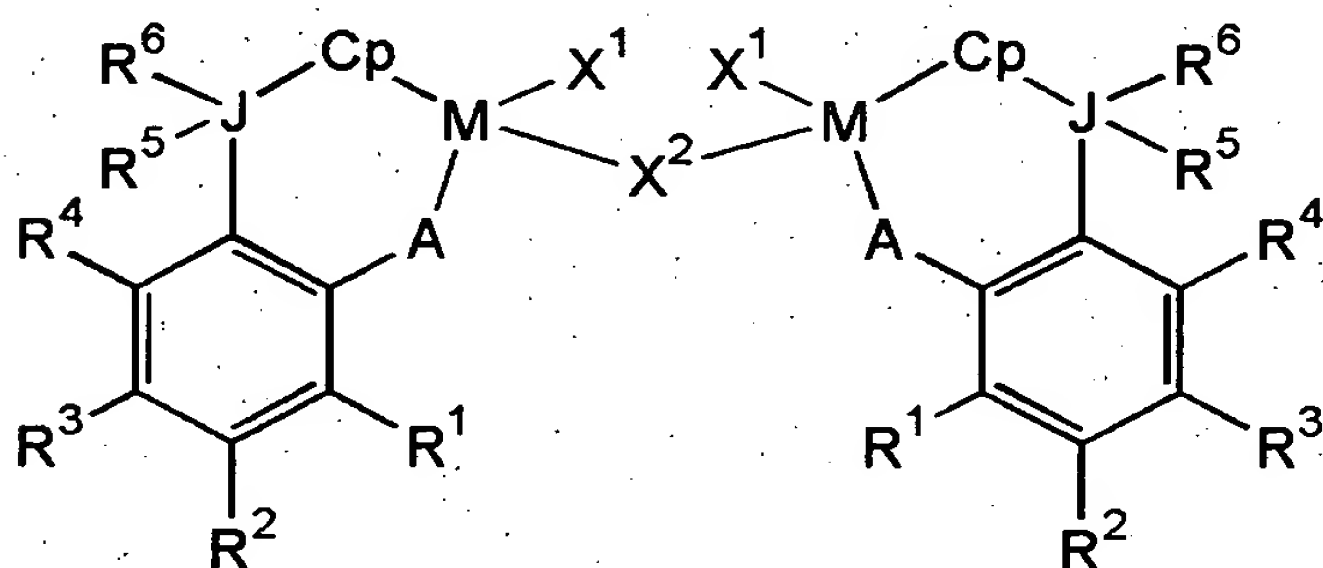
アミノ) (シクロペンタジエニル) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (フェニルアミノ) (シクロペンタジエニル) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロヘキシルアミノ) (シクロペンタジエニル) チタニウム} などや、これらの化合物のシクロペンタジエニルをメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、n-ブチルシクロペンタジエニル、tert-ブチルシクロペンタジエニル、ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデニル、フェニルインデニルまたはフルオレニルに変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチレン、エチレンまたはイソプロピリデンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物が挙げられる。

【0042】

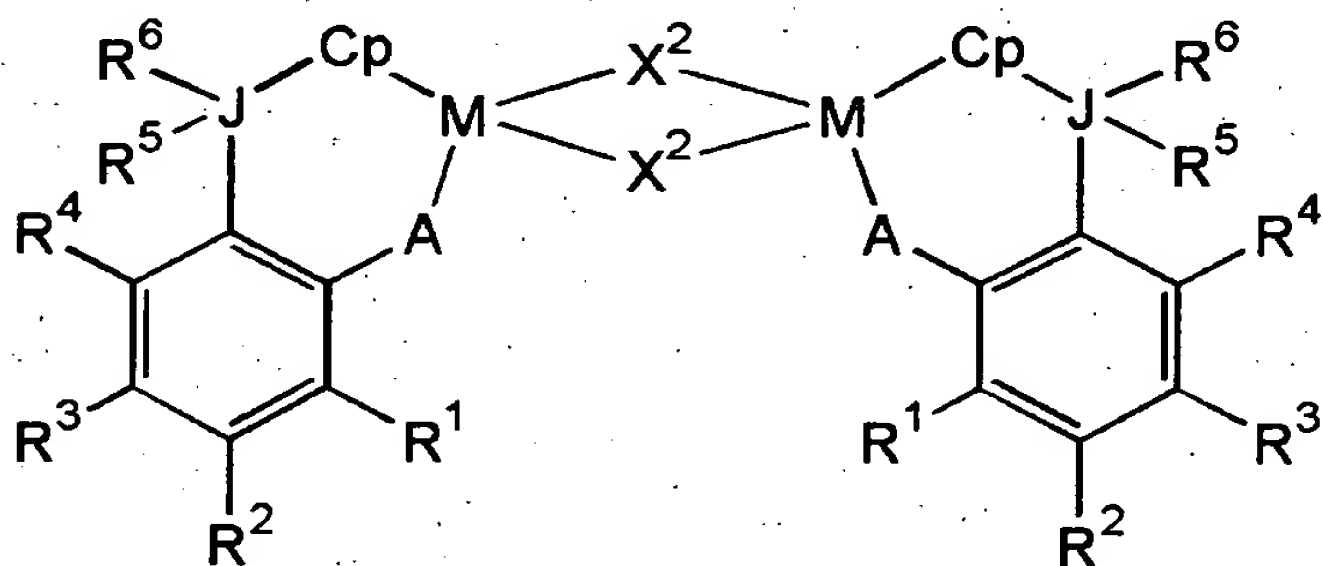
本発明で用いる遷移金属化合物としてさらに好ましくは、下記一般式 [V]、[VI] または [VII] で示される遷移金属化合物である。



[V]



[VI]



[VII]

(下記一般式 [V]、[VI] または [VII] においてそれぞれ、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Aは元素の周期律表の第16族の原子を示し、Jは元素の周期律表の第14族の原子を示す。Cpはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。X¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、2置換アミノ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルセレノ基、アラルキルセレノ基、またはアリールセレノ基を示す。X²は元素の周期律表の第16族の原子を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は任意に

結合して環を形成しても良い。1分子中に複数存在する場合の全てのM、A、J、Cp、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ同じであっても異なっているも良い。)

【0043】

上記一般式[V]、[VI]または[VII]におけるM、Cpおよび X^2 はそれぞれ、上記一般式[I]または[II]におけるそれらと同様である。また上記一般式[V]、[VI]または[VII]における X^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に、上記一般式[I]または[II]における X^1 と同様である。

【0044】

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 として好ましくはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基またはアリールオキシ基であり、中でも R^1 としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基または置換シリル基が特に好ましい。

【0045】

また、上記一般式[V]、[VI]または[VII]における R^5 、 R^6 としては、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基またはアリールオキシ基が好ましい。

【0046】

一般式[V]、[VI]または[VII]において、Aとして示される元素の周期律表の第1-6族の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられる。好ましくは、酸素原子である。

【0047】

一般式[V]、[VI]または[VII]において、Jとして示される元素の周期律表の第1-4族の原子としては、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられる。好ましくは、炭素原子またはケイ素原子である。

【0048】

かかる遷移金属化合物として、例えば、一般式[V]で示される遷移金属化合物の具体例としては、メチレン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルー

2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニル)
 (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン
 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ
 シ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3-フェニ
 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニ
 ル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チ
 タニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシ
 リル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シク
 ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)
 チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-
 ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テ
 トラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタ
 ニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラ
 メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェ
 ノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニ
 ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テ
 トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5
 -メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチル
 シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ
) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ
 ド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-
 5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0049】

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキ
 シ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリ
 デン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェ

ノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル)
 (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン
 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル
 -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタ
 ジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム
 ジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブ
 チル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリ
 デン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェ
 ノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペン
 タジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
 イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ
 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチ
 ルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ
) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジ
 エニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロ
 ピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチ
 ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピ
 リデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メ
 チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメ
 チルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェ
 ノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペン
 タジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウ
 ムジクロライド、

【0050】

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノ
 キシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル)
 (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニ
 ルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2
 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジ

エニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジメチル、ジベンジル、ジメトキシド、ジフェノキシド、ビス (ジメチルアミド) またはビス (ジエチルアミド) に変更した化合物、(シクロペンタジエニル) を (メチルシクロペンタジエニル)、(ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(インデニ

ル)、(メチルインデニル)、(フェニルインデニル)または(フルオレニル)に変更した化合物、(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)を(2-フェノキシ)、(3-メチル-2-フェノキシ)、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)、(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)、または(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物といった遷移金属化合物、

【0051】

ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド

、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3，5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3，5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3，5-ジアミル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（1-ナフトキシ-2-イル）チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物のシクロペンタジエニルをメチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル）、n-プロピルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、n-ブチルシクロペンタジエニル、sec-ブチルシクロペンタジエニル、イソブチルシクロペンタジエニル、tert-ブチルシクロペンタジエニル、トリメチルシリルシクロペンタジエニル、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、インデニル、メチルインデニル、フェニルインデニルまたはフルオレニルに変更した化合物、2-フェノキシを3-フェニル-2-フェノキシ、3-トリメチルシリル-2-フェノキシ、または3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシに変更した化合物、ジメチルシ

リレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジクロリドをジメチル、ジベンジル、ジメトキシド、ジフェノキシド、ビス（ジメチルアミド）またはビス（ジエチルアミド）に変更した化合物といった遷移金属化合物などが挙げられる。

【0052】

一般式〔VI〕で示される遷移金属化合物の具体例としては、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムメトキシド}、

【0053】

μ -オキソビス {ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2-フェノキシ

) チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド} などや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、クロライドをメチル、ベンジル、フェノキシド、ジメチルアミドまたはジエチルアミドに変更した化合物、(シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(インデニル)、(メチルインデニル)、(フェニルインデニル) または (フルオレニル) に変更した化合物、(2-フェノキシ) を (3-メチル-2-フェノキシ)、(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)、(3-フェニル-5-

メチル-2-フェノキシ) または (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) に変更した化合物が挙げられる。

【0054】

一般式 [VII] で示される遷移金属化合物の具体例としては、ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、

【0055】

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム}、ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム} などや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、(シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメ

チルシリルシクロペンタジエニル)、(インデニル)、(メチルインデニル)、
(フェニルインデニル)または(フルオレニル)に変更した化合物、(2-フェ
ノキシ)を(3-メチル-2-フェノキシ)、(3,5-ジメチル-2-フェノ
キシ)、(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-フェノキシ)、(3-フェニル
-5-メチル-2-フェノキシ)または(3-トリメチルシリル-5-メチル-
2-フェノキシ)に変更した化合物が挙げられる。

【0056】

(B) アルミニウム化合物

本発明において用いるアルミニウム化合物(B)としては、下記(B1)~(B3)から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物である。

(B1) 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアル
ミノキサン

(B3) 一般式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c Al E^3_2$ で示される構造を有す
る線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 および E^3 はそれぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 および全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。 Z は水素原子またはハ
ロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。)

E^1 、 E^2 または E^3 における炭化水素基としては、炭素原子数1~8の炭化水
素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0057】

一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物(B1)の具体例
としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルア
ルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリ
アルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウ
ムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウム
クロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムク
ロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド

、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、またはトリイソブチルアルミニウムである。

【0058】

一般式 $\{-A1(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン(B2)、一般式 $E^3\{-A1(E^3)-O-\}_cA1E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン(B3)における、 E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。 b は2以上の整数であり、 c は1以上の整数である。好ましくは、 E^2 および E^3 はメチル基、またはイソブチル基であり、 b は2～40、 c は1～40である。

【0059】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

このようにして得られたアルミノキサンや市販のアルミノキサンは通常、(B2)と(B3)との混合物となっていると考えられる。

【0060】

(C) 変性アルミニウムオキシ化合物

本発明において用いる変性アルミニウムオキシ化合物は、(C1) アルミニウ

ムオキシ化合物、および (C2) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ (但し、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。) で表されるホウ素化合物を反応させて得られる変性アルミニウムオキシ化合物である。

【0061】

(C1) アルミニウムオキシ化合物

本発明の変性アルミニウムオキシ化合物を製造するに際しては、アルミニウムオキシ化合物を使用する。かかるアルミニウムオキシ化合物としては、例えばメチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルエチルアルミノキサン、メチルブチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサン、ペンチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサン等が例示される。

【0062】

本発明で用いる (C1) アルミニウムオキシ化合物としては、下記 (C1a) および/または (C1b) が好ましい。

(C1a) 一般式 $\{-A1(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(C1b) 一般式 $E^3\{-A1(E^3)-O-\}_cA1E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^2 および E^3 はそれぞれ炭化水素基であり、全ての E^2 および全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

かかる (C1a)、(C1b) は上述の (B2)、(B3) と同様のものである。本発明で用いる (C1) アルミニウムオキシ化合物として最も好ましくは、イソブチルアルミノキサンである。

本発明において、(C1) アルミニウムオキシ化合物としては一種類のみを用いてもよく、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0063】

(C2) ホウ素化合物

本発明の変性アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して使用する (C2) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物における B は、3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくはそれぞれ、ハロゲン原子、1～20 個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1～20 個の炭素原子を含む置換シリル基、1～20 個の炭素原子を含むアルコキシ基または 2～20 個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれハロゲン原子、1～20 個の炭素原子を含む炭化水素基、または 1～20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。さらに好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれハロゲン化炭化水素基であり、特に好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ、少なくとも 1 個のフッ素原子を含む炭素原子数 1～20 のフッ素化炭化水素基であり、最も好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ、少なくとも 1 個のフッ素原子を含む炭素原子数 6～20 のフッ素化アリール基である。

【0064】

化合物 (C2) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

【0065】

本発明の変性アルミニウムオキシ化合物 (C) は、(C1) アルミニウムオキシ化合物、および (C2) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物を反応させて得られる。かかる反応は不活性気体雰囲気下にて実施されるのが好ましい。反応温度は通常 $-80 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応温度は高いほど好ましく、反応温度としてさらに好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応時間は通常 1 分間～20 時間であり、好ましくは 2 分間～15 時

間である。また、このような反応は溶媒を用いてもよく、用いることなくこれらの化合物を直接反応させてもよい。使用される溶媒は、特に限定されるものではないが、脂肪族炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒などが挙げられる。具体例としてヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

本発明における各成分の使用量比（モル比）は特に限定されることはないが、成分（C 1）と成分（C 2）とのモル比は通常、 $(C 1) : (C 2) = 1 : 3 \sim 1 : 0.01$ の範囲のモル比が採用されるが、好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 0.05$ の範囲のモル比である。

【 0 0 6 7 】

このような反応で得られた本発明の（C）変性アルミニウムオキシ化合物は、再結晶などの単離精製を行った後オレフィン重合用触媒成分として用いることができるが、この反応液をそのままオレフィン重合用触媒成分として用いることも可能である。

【 0 0 6 8 】

〔オレフィンの重合〕

本発明においては、上記（A）および（C）を、あるいはさらに（B）を接触させて得られるオレフィン重合用触媒を用いる。ここでいう接触とは、上記の（A）および（C）あるいはさらに（B）が接触し、触媒が形成されるならどのような手段によってもよく、あらかじめ溶媒で希釈もしくは希釈せずに上記の（A）および（C）あるいはさらに（B）を混合して接触させる方法や、別々に重合槽に供給して重合槽の中で接触させ触媒を形成する方法等を採用できる。各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給することが好ましい、（A）、（B）および（C）を接触させて触媒を形成する場合には、あらかじめ任意の2者を混合して接触させたのちに別々に重合槽に供給してもよい。

【 0 0 6 9 】

各成分の使用量は、 $(B) / [遷移金属化合物 (A) \text{ に含まれる遷移金属原子}]$ のモル比が通常 $0.1 \sim 10000$ で、好ましくは $5 \sim 2000$ 、 $(C) / [$

遷移金属化合物（A）に含まれる遷移金属原子] のモル比が通常 1 ～ 1 0 0 0 0 で、好ましくは 1 ～ 5 0 0 0 の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

【0 0 7 0】

各成分を溶液状態または溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で用いる場合の濃度は、各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、遷移金属化合物（A）が、通常 0. 0 0 1 ～ 2 0 0 mmol / L で、より好ましくは、0. 0 0 1 ～ 1 0 0 mmol / L、さらに好ましくは、0. 0 5 ～ 5 0 mmol / L、（B）および（C）がそれぞれ、A 1 原子換算で、通常 0. 0 1 ～ 5 0 0 0 mmol / L で、より好ましくは、0. 1 ～ 2 5 0 0 mmol / L、さらに好ましくは、0. 1 ～ 2 0 0 0 mmol / L の範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

【0 0 7 1】

各触媒成分または触媒を反応器に供給する方法としては、特に制限されるものではない。各成分を固体状態で供給する方法、炭化水素溶媒に溶解させた溶液、または懸濁させたスラリー状態で供給する方法等が挙げられる。

【0 0 7 2】

本発明において重合に適用できるオレフィンとしては、炭素原子数 2 ～ 2 0 個からなるオレフィン類、特にエチレン、炭素原子数 3 ～ 2 0 の α -オレフィン、炭素原子数 4 ～ 2 0 のジオレフィン類等を用いることができ、同時に 2 種類以上のモノマーを用いることもできる。オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1 等の直鎖状オレフィン類、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1 等の分岐オレフィン類、ビニルシクロヘキサン等が例示されるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。共重合を行う時のモノマーの組み合わせの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン-1、エチレンとヘキセン-1、エチレンとオクテン-1、プロピレンとブテン-1 等が例示されるが、本発明はこれらの組み合わせに限定されるべきものではない。

【 0 0 7 3 】

本発明は、特にエチレンと α -オレフィン、特にプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の α -オレフィンとの共重合体の製造に有効に適用できる。

【 0 0 7 4 】

重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、またはメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、またはスラリー重合、あるいは、高圧イオン重合法と呼ばれる方法であって、無溶媒で、高温高圧下で超臨界流体状態のオレフィンに生成したオレフィン重合体が溶融した状態で重合させる方法、さらには、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

【 0 0 7 5 】

重合温度は通常-50℃～350℃の範囲が採用されるが、好ましくは0℃～300℃、さらに好ましくは50℃～300℃の範囲が好ましい。本発明は工業的価値の高い高温重合に好適に適用される。重合温度として特に好ましくは150～300℃の範囲である。

重合圧力は通常常圧～350MPaの範囲が採用されるが、好ましくは常圧～300MPa、特に好ましくは常圧～200MPaである。

【 0 0 7 6 】

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、特に高圧イオン重合法で好適に実施される。具体的には、30MPa以上の圧力および100℃以上の温度で、好適に実施される。さらに好適には、圧力は35～300MPa、温度は135～300℃で実施される。

この場合の重合形式としてはバッチ式または連続式のいずれでも可能であるが、連続式で実施するほうが好ましい。反応器は通常、攪拌式槽型反応器または管型反応器が使用できる。重合は単一反応域でも行われるが、1つの反応器を複数の反応帯域に区切って行うか、または複数個の反応器を直列もしくは並列に連結

して行うこともできる。複数個の反応器を使用する場合には、槽型—槽型または槽型—管型のいずれの組合わせでもよい。複数反応帯域または複数反応器で重合させる方法では、核反応帯域ごとに温度、圧力、ガス組成を変えることにより、特性の異なるオレフィン重合体を生産することも可能である。

【 0 0 7 7 】

重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定され、特に制限すべき条件はないが、1 分間～2 0 時間の範囲を取ることができる。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

【 0 0 7 8 】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

【 0 0 7 9 】

(1) 共重合体の融点：セイコー電子工業社製 S S C 5 0 0 0 熱分析システムを用いて、以下の条件により求めた。

昇温：1 5 0℃まで昇温、5 分間保持

冷却：1 5 0℃から 1 0℃ (5℃/分)、1 0 分間保持

測定：1 0℃から 1 6 0℃ (5℃/分)

【 0 0 8 0 】

(2) 共重合体における α -オレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量：赤外分光光度計 (パーキンエルマー社製 F T I R 1 6 0 0 シリーズ) を用いて、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より求め、1 0 0 0 炭素当たりの短鎖分岐数 (S C B) として表した。

【 0 0 8 1 】

(3) 極限粘度 $[\eta]$ ：得られた共重合体 1 0 0 m g を、1 3 5℃のテトラリン 5 0 m l に溶解させ、1 3 5℃に保持された湯浴中にセットされた、ウベローデ型粘度計を用い、当該サンプルが溶解したテトラリン溶液の落下速度から求めた

。(単位: dl/g)

【0082】

(4) 分子量および分子量分布: ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフ (ウォータース社製 150, C) を用い、以下の条件により求めた。なお、分子量分布は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で評価した。

カラム: TSK gel GMH-HT

測定温度: 145℃ 設定

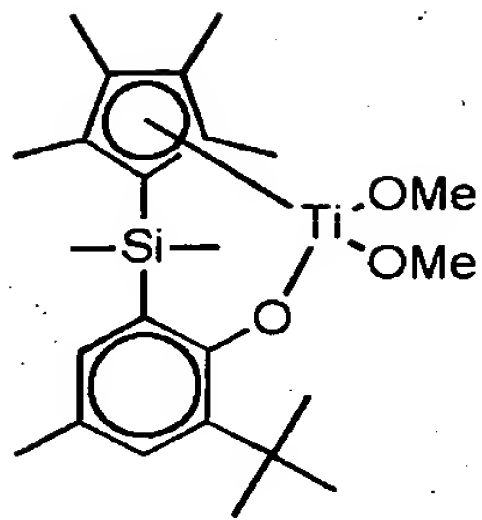
測定濃度: 10mg/10ml-オルトジクロルベンゼン

【0083】

[参考例1 (遷移金属化合物: ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジメトキシド<化合物①>の合成例)]

シュレンク管中、無水エーテル10mlにメタノール0.131g (4.1mmol) を溶解させ、-78℃で濃度1.05mol/Lのメチルリチウムのエーテル溶液 (3.9ml, 4.1mmol) を滴下した。20℃に昇温し、ガスの発生を終了を確認することにより、リチウムメトキシドの生成を確認し、再度-78℃に冷却した。もう一つのシュレンク管に予め用意した、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリド0.919g (2.0mmol) の無水エーテル20ml懸濁液を、先の反応液に移送し、その後、徐々に室温まで昇温させた。反応液を濃縮後、トルエン20mlを加え、不溶物をろ別した。ろ液を濃縮し、下記構造式のジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジメトキシド (以下「化合物①」と記載する。) を黄色結晶として取得した。(0.86g, 95%)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, C_6D_6) δ 7.26 (m, 2H), 4.13 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 1.97 (s, 6H), 1.89 (s, 6H), 1.59 (s, 9H), 0.55 (s, 6H)



【0084】

〔実施例1 (1)〕

50 ml の3口フラスコに滴下ロートを取付け、窒素置換を行なった後、温度計を取付けた。ポリブチルアルミノキサン (PBAO、東ソーアクゾ社製、ヘキサン溶液：0.68 mol/l) 10 ml をフラスコに仕込み、攪拌した。トリスペンタフルオロフェニルボラン (トルエン溶液：0.19 mol/l) 7.4 ml を滴下ロートに仕込み、25～30℃にて滴下した。滴下終了後、昇温し、60℃にて4時間、80℃にて2時間攪拌した。トルエン10.2 ml を添加し、うすい黄色透明溶液 (以下「化合物A溶液」と記載する。) を得た (仕込み量より、Al濃度は0.25 mol/l)。

【0085】

〔実施例1 (2)〕

内容積0.4リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置をアルゴン置換した後、溶媒としてシクロヘキサン185 ml を、 α -オレフィンとしてヘキセン-1を15 ml 仕込み、反応器を180℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5 MPa に調節しながらフィードし、系内が安定した後、化合物A溶液を2 ml (Al原子換算で0.5 mmol 相当)、および化合物①とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液 (化合物①の濃度は1 μ mol/ml、トリイソブチルアルミニウムの濃度は50 μ mol/ml で、Al原子とTi原子のモル比を50に調整した。) を0.5 ml (即ち、化合物①を0.5 μ mol、トリイソブチルアルミニウムを25 μ mol) 投入した。2分間重合を行った。重合の結果、 $[\eta]$ が1.69 dl/g、SCBが29.9、融点が85.8℃、 M_w が116600、 M_w/M_n が1.7であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を2.32 g 得た。Ti原子1モル当たりの重合活性は2分間あたり、

4. $6 \times 10^6 \text{ g/Ti mol}$ であった。

【0086】

〔実施例2(1)〕

50 ml の3口フラスコに滴下ロートを取付け、窒素置換を行なった後、温度計を取付けた。ポリブチルアルミノキサン (PBAO、東ソーアクゾ社製、ヘキサン溶液: 0.96 mol/l) を10 ml をフラスコに仕込み、攪拌した。トリスペンタフルオロフェニルボラン (トルエン溶液: 0.20 mol/l) 9.4 ml を滴下ロートに仕込み、 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ にて滴下した。滴下終了後、 95°C まで昇温し、8時間攪拌した。うすい黄色透明溶液 (以下「化合物B溶液」と記載する。) を得た (仕込み量より、Al濃度は 0.49 mol/l)。

【0087】

〔実施例2(2)〕

内容積0.4リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置をアルゴン置換した後、溶媒としてシクロヘキサン185 ml を、 α -オレフィンとしてヘキセン-1を15 ml 仕込み、反応器を 180°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5 Mpa に調節しながらフィードし、系内が安定した後、化合物B溶液を1.04 ml (Al原子換算で 0.5 mmol 相当)、および化合物①とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液 (化合物①の濃度は $1 \mu\text{mol/ml}$ 、トリイソブチルアルミニウムの濃度は $50 \mu\text{mol/ml}$ で、Al原子とTi原子のモル比を50に調整した。) を0.5 ml (即ち、化合物①を $0.5 \mu\text{mol}$ 、トリイソブチルアルミニウムを $25 \mu\text{mol}$) 投入した。2分間重合を行った。重合の結果、 $[\eta]$ が 1.47 dl/g 、SCBが29.3、融点が 77.4°C および 88.3°C 、Mwが100100、Mw/Mnが1.9、であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を4.15 g得た。Ti原子1モル当たりの重合活性は2分間あたり、 $8.3 \times 10^6 \text{ g/Ti mol}$ であった。

【0088】

〔比較例1〕

内容積0.4リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置をアルゴン置換した後、溶媒としてシクロヘキサン185 ml を、 α -オレフィンとしてヘキセン

—1を15ml仕込み、反応器を180℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5Mpaに調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウムを0.2mmol、化合物①とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液（化合物①の濃度は1 μ mol/ml、トリイソブチルアルミニウムの濃度は50 μ mol/ml）を0.5ml（即ち、化合物①を0.5 μ mol、トリイソブチルアルミニウムを25 μ mol）投入し、続いてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのヘプタンスラリー（スラリー濃度、1 μ mol/ml）1.5mlを投入した。2分間重合を行った。重合の結果、 $[\eta]$ が1.04dl/g、SCBが31.7、融点が78.3℃および89.9℃、 M_w が56500、 M_w/M_n が1.9であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を2.33g得た。Ti原子1モル当たりの重合活性は2分間あたり、 4.7×10^6 g/Timolであった。

【0089】

〔比較例2〕

内容積0.4リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置をアルゴン置換した後、溶媒としてシクロヘキサン185mlを、 α -オレフィンとしてヘキセン-1を15ml仕込み、反応器を180℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5Mpaに調節しながらフィードし、系内が安定した後、ポリブチルアルミノキサン（PBAO、東ソーアクゾ社製、ヘキサン溶液：0.68mol/l）を0.72ml（Al原子換算で0.5mmol相当）、および化合物①とトリブチルアルミノキサンが混合されたヘプタン溶液（化合物①の濃度は1 μ mol/ml、トリブチルアルミノキサンの濃度は50 μ mol/mlで、Al原子とTi原子のモル比を50に調整した。）を0.5ml（即ち、化合物①を0.5 μ mol、トリブチルアルミノキサンを25 μ mol）、およびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのヘプタンスラリー（濃度は1 μ mol/ml）を1.5ml投入した。2分間重合を行った。重合の結果、 $[\eta]$ が0.98dl/g、SCBが34.8、融点が73.6℃および84.9℃、 M_w が56300、 M_w/M_n が2.4であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を2.20g得た。Ti原子1モル当たりの重合活性は2分間あ

たり、 $4.4 \times 10^6 \text{ g/Ti mol}$ であった。

【0090】

【比較例3】

内容積0.4リットルの攪拌翼付オートクレーブ型反応装置をアルゴン置換した後、溶媒としてシクロヘキサン140mlを、 α -オレフィンとしてヘキセン-1を60ml仕込み、反応器を180℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5Mpaに調節しながらフィードし、系内が安定した後、実施例2(1)にて調製した化合物B溶液を1.04ml (Al原子換算で0.5mmol相当)、およびビス-n-ブチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド(以下「化合物②」と記載する)とトリイソブチルアルミニウムが混合されたヘプタン溶液(化合物②の濃度は $1 \mu\text{mol/ml}$ 、トリイソブチルアルミニウムの濃度は $5.0 \mu\text{mol/ml}$ で、Al原子とZr原子のモル比を50に調整した。)を0.5ml(即ち、化合物②を $0.5 \mu\text{mol}$ 、トリイソブチルアルミニウムを $25 \mu\text{mol}$)投入した。2分間重合を行った。重合の結果、 $[\eta]$ が 0.49 dl/g 、SCBが9.3、融点が 111.2°C および 115.5°C 、Mwが20700、Mw/Mnが2.01、であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を1.37g得た。Zr原子1モル当たりの重合活性は2分間あたり、 $2.7 \times 10^6 \text{ g/Zr mol}$ であった。

【0091】

【発明の効果】

以上に詳述した通り本発明によれば、高分子量のオレフィン重合体を与えるオレフィン重合用触媒、および高分子量のオレフィン重合体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

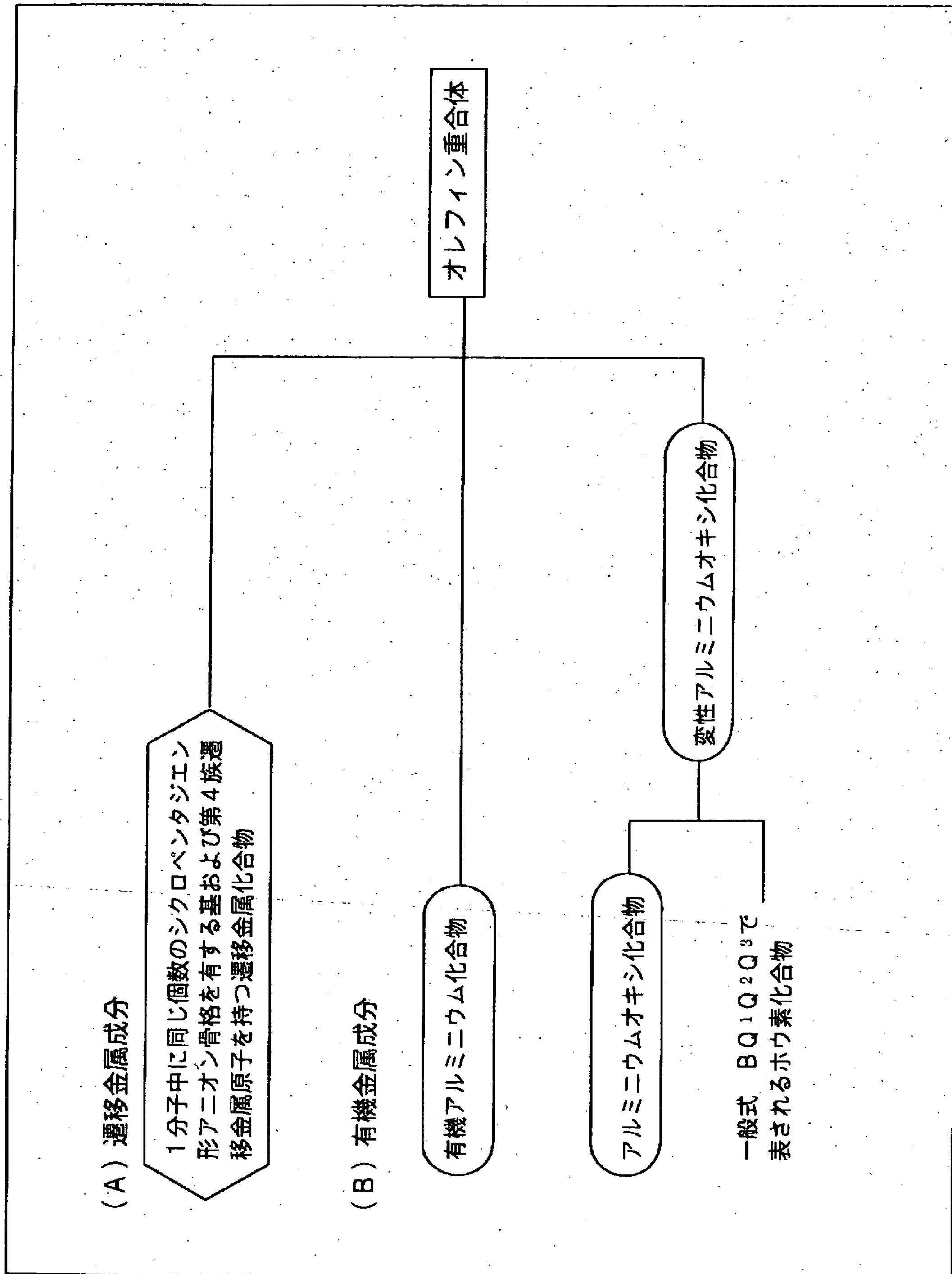
【図1】

図1は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子量のオレフィン重合体を与えるオレフィン重合用触媒、および高分子量のオレフィン重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記（A）および（C）を接触させて得られる、あるいは下記（A）、（B）および（C）を接触させて得られるオレフィン重合用触媒、ならびに該オレフィン重合用触媒を用いて、オレフィン類を単独重合または共重合させるオレフィン重合体の製造方法。

（A）：1分子中に同じ個数のシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基および第4族遷移金属原子を持つ遷移金属化合物

（B）：特定の有機アルミニウム化合物

（C）（C1）アルミニウムオキシ化合物、および（C2）一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ （但し、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。）で表されるホウ素化合物を反応させて得られる変性アルミニウムオキシ化合物

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社